

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2521

(P2004-2521A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08J 9/28

C08K 5/00

C08L 101/14

F I

C08J 9/26

C08J 9/26

C08K 5/00

C08L 101/14

I O 2

C E P

テーマコード(参考)

4 F 0 7 4

4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-159046(P2002-159046)  
 (22) 出願日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(71) 出願人 000196107  
 西川ゴム工業株式会社  
 広島県広島市西区三篠町2丁目2番8号  
 (74) 代理人 100105647  
 弁理士 小栗 昌平  
 (74) 代理人 100105474  
 弁理士 本多 弘徳  
 (74) 代理人 100108589  
 弁理士 市川 利光  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100090343  
 弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

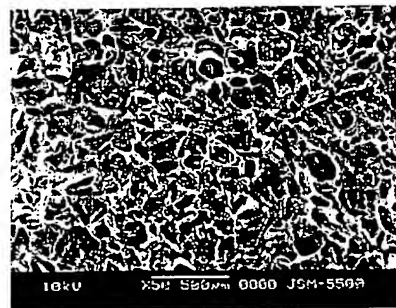
(54) 【発明の名称】 親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 均一な気泡を有し、シート状の好ましい外観を示すシート状の親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法を提供する。

【解決手段】 水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度の条件を調節により、該溶液をゲル化したシート状の含水ゲル化物を、-50℃以下の条件で急速に凍結させた後、真空乾燥を行うことを特徴とする。又は前記天然高分子化合物溶液を、ゲル化したブロック状の含水ゲル化物を、-50℃以下の条件で急速に凍結させた後、所望の厚さにスライスしたシート状物を真空乾燥を行うことを特徴とする。

【図1】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度の条件を調節により、該溶液をゲル化したシート状の含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、真空乾燥を行うことを特徴とする親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法。

## 【請求項2】

水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度の条件を調節により、該溶液をゲル化したブロック状の含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、所望の厚さにスライスしたシート状物を真空乾燥を行うことを特徴とする親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法に関する。また、本発明は、特に均一な気泡を有するシート状親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法に関する。

本発明の親水性天然高分子化合物発泡体は、密な気泡を有し、肌に対する感触が優れるので、化粧用バック基材、顔や体の洗浄具等に好適に利用される。

## 【0002】

## 【従来の技術】

デンプンやゼラチン等の天然高分子化合物を水に溶解状態にし、架橋剤の添加、PH変化、温度変化等でゲル化させ、得られた含水ゲル化物を凍結乾燥を行うことで凍結時の氷結晶部分を気泡とした発泡体を得るという方法は知られている。

一般の凍結乾燥法は、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-40^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫で凍結させた後、真空乾燥が行われる。この凍結温度では含水ゲル化物の表面付近の水分と中心部付近の水分が氷になる時間の差が大きく、表面付近で形成された氷結晶が成長し、中心付近の水分が少ない状態で凍結が完結する。

上記の凍結物を真空乾燥して氷結晶を昇華させると不均一で大きな気泡が形成され、好ましくない外観の発泡体となる問題があった。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記従来の親水性の天然高分子化合物発泡体の製造方法の欠点を改良することであり、即ち、均一な気泡を有し、好ましい外観を示すシート状の親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法を提供することである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で急速に凍結し、真空乾燥を行うことにより、上記課題を解決できることを見出した。

即ち、本発明は、以下の通りである。

(1) 水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度等の条件を調節により、該溶液をゲル化したシート状の含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、真空乾燥を行うことを特徴とする親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法。

40

(2) 水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度等の条件を調節により、該溶液をゲル化したブロック状の含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、所望の厚さにスライスしたシート状物を真空乾燥を行うことを特徴とする親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法。

## 【0005】

本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法は、上記のように、水に溶解状態の天然高分子化合物溶液を、ゲル化した含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の

50

温度で急速に凍結することにより、均一で密な氷結晶を形成させた後、真空乾燥を行い、氷結晶を昇華させることで気泡を形成させることにより、均一で密な気泡構造を有する発泡体ができ、通常の凍結乾燥法により得られた発泡体に比べて外観、感触性に優れた商品性の高いシート状の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体を得ることができるといふ効果を奏する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法について詳細に説明する。

本発明における均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法は、上記のように、水に溶解状態の天然高分子化合物溶液に、少なくとも架橋剤を含有させ、PHおよび温度の条件の調節により、該溶液をゲル化した含水ゲル化物を、凍結乾燥を行うことで凍結時の氷結晶部分を気泡とした発泡体を得るという方法において、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、真空乾燥を行うことが特徴である。

更に、感触性に優れた商品性の高いシート状の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体を得るため、シート状の含水ゲル化物を $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させるか、又は、アロク状の含水ゲル化物を $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で急速に凍結させた後、所望の厚さにスライスしたシート状物を、真空乾燥を行うことを特徴とする。

【0007】

本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法における急速に凍結させる方法としては、ドライアイスに直接接触させる、ドライアイス・メタノールや液体窒素に浸漬する、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の冷気を衝突噴流させる、あるいは動磁場の中で微弱な振動を与え氷結晶化を抑えながら $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の条件で過冷却状態にし一気に凍結する方法等を用いる。

また、上記過冷却状態にし一気に凍結すると同時に、その凍結時間としては、1時間以内が好ましく、より好ましく30分以内である。

1時間を超えて長くなると、氷結晶が成長し、真空乾燥後、粗い気泡となり、不適である。

【0008】

真空乾燥を行う際の真空度としては、氷結晶が溶けないよう真空度60Pa以下の真空下とする必要がある。

【0009】

本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の素材となる天然高分子化合物としては、親水性を有して、常温あるいは加温やPHを変えることで水に溶解するものであればよく特に限定されない。例えば、天然多糖類であれば、デンプンおよびその誘導体、キチンキトサンおよびその誘導体、セルロース誘導体、カラギーナン、寒天、アルギン酸、グルコマンナン等が挙げられる。天然ポリペプチドであればゼラチン、コラーゲン、セリシン等が挙げられる。

上記天然高分子化合物の溶液中の天然高分子化合物の濃度に格別の限定はないが、好ましい濃度としては、5～50重量%の範囲である。

5重量%未満では好ましい強度の発泡体を得られず、50重量%を超えて高くなると、感触が悪くなり、共に不適である。

【0010】

本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法において、水に溶解状態の天然高分子化合物溶解液から含水ゲル化物を得るための架橋方法は、天然高分子化合物溶解液に架橋剤を添加し、天然高分子化合物および架橋剤に応じたPH、温度、時間の条件下で反応させ、ゲル化処理を行う。

架橋剤としては、一般に知られた方法でよく、特に限定しないが、多価イソシアネート、多価アルデヒド、多価エポキシ、多価金属イオン等、素材のもつ官能基に適した架橋剤が選択される。

架橋剤の添加量は、特に限定はないが、一般に天然高分子化合物重量に対して、0.1～10重量%であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法において、前記天然高分子化合物溶液中には、必要に応じて更に可塑剤、シート強度向上剤等の添加剤を含有させることができる。

#### 【0012】

可塑剤としては、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール或いはポリプロピレングリコールの脂肪酸エステル等を挙げることができる。親水性天然高分子化合物発泡体の乾燥時の可塑化のために添加する。

添加量としては、特に限定はないが、一般に天然高分子化合物重量に対して、10～50重量%であることが好ましい。

#### 【0013】

シート強度向上剤としては、セルロースパウダー、絹繊維等を挙げることができる。親水性天然高分子化合物発泡体の乾燥時のシート強度向上のために添加する。

添加量としては、特に限定はないが、一般に天然高分子化合物重量に対して、10～50重量%であることが好ましい。

#### 【0014】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

##### 【実施例1、比較例1、2】

##### （シート状キトサンの含水ゲル化物の調製）

平均粒径100 $\mu$ m、脱アセチル化率85%のカニ由来キトサン15gを蒸留水1kgによく分散させた後、1Nの塩酸を徐々に加えてPHを5.0～5.5に調整し、乾燥時の可塑剤としてグリセリン7.5gを添加してよく混合した。上記の混合物を60℃の湯浴中に1時間放置した後、エチレングリコールジグリシジルエーテル（エポキシ当量＝118）を0.4g加えて素早くよく混合した後、遠心分離器により100G×10分間の脱気を行った。脱気された混合物を80mm×120mm×0.1mm厚さのポリエチレン製トレーに気泡を巻き込まないように注意深く、2mmの厚さになるように流し込んだ。混合物を流し込んだトレーを60℃の湯浴上で3時間放置した後、室温で放冷してエポキシ架橋されたキトサンの含水ゲル化物を得た。

#### 【0015】

得られた含水ゲル化物を、下記表1に示す各種の条件で凍結をさせた後、真空乾燥機を用いて室温で40時間の真空乾燥を行い天然高分子化合物発泡体を得た。得られた天然高分子化合物発泡体の表面状態を観察し（目視観察及び走査型電子顕微鏡による観察）、凍結条件の違いによる差を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0016】

##### 【表1】

表1

	実施例-1	比較例-1	比較例-2
凍結温度	ドライアイス接触	-10℃冷凍庫	-30℃冷凍庫
凍結時間	24時間	24時間	24時間
真空乾燥後の表面状態	○ 平滑表面	×	×
SEM観察による気泡状態	○	×	×
		亀裂状態	気泡径大バラツキ大

## 【実施例 2、比較例 3、4】

平均粒径 100  $\mu\text{m}$ 、脱アセチル化率 85% のカニ由来キトサンを 20 g とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、エポキシ架橋されたキトサンの含水ゲル化物を得た。得られた含水ゲル化物を、下記表 2 に示す各種の条件で凍結をさせた後、真空乾燥機を用いて室温で 40 時間の真空乾燥を行い天然高分子化合物発泡体を得た。得られた天然高分子化合物発泡体の表面状態を観察し（目視観察及び走査型電子顕微鏡による観察）、凍結条件の違いによる差を評価した。結果を表 2 に示す。

【0018】

【表 2】

表 2

	実施例-2	比較例-3	比較例-4
凍結温度	-60℃衝突噴流式急速冷凍	-40℃冷凍庫	-40℃衝突噴流式急速冷凍
凍結時間	1 時間	1 時間	1 時間
真空乾燥後の表面状態	○ 平滑表面	× 凹凸状態	× 凹凸状態
SEM 観察による気泡状態	○	× 気泡径大	× 気泡径大

10

【0019】

## 【実施例 3、比較例 5、6】

(シート状カラギーナンの含水ゲル化物の調製)

カプタイフのカラギーナン 15 g を蒸留水 1 k g によく分散させた後、乾燥時の可塑剤としてグリセリン 7.5 g および乾燥時のシート強度を向上させるためのセルロースパウダー (KC フロック W-100: 日本製紙 (株) 製) 0.75 g を添加して 90℃ の湯浴中でよくしなかりカラギーナンを溶解させた。さらにエチレングリコールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 = 113) を 0.4 g 加えて、ゆるやかにしなかり 90℃ の湯浴中で 1 時間反応させた後、5 分間静置して脱気を行った。脱気された混合物を 80 mm × 120 mm × 0.1 mm 厚さのポリエチレン製トレーに気泡を巻き込まないように注意深く、2 mm の厚さになるように流し込み、室温で放冷してカラギーナンの含水ゲル化物を得た。

20

【0020】

得られた含水ゲル化物を、下記表 2 に示す各種の条件で凍結をさせた後、真空乾燥機を用いて室温で 40 時間の真空乾燥を行い天然高分子化合物発泡体を得た。得られた天然高分子化合物発泡体の表面状態を観察し（目視観察及び走査型電子顕微鏡による観察）、凍結条件の違いによる差を評価した。

【0021】

【表 3】

表 3

	実施例-3	比較例-5	比較例-6
凍結温度	ドライアイス接触	-10℃冷凍庫	-30℃冷凍庫
凍結時間	24 時間	24 時間	24 時間
真空乾燥後の表面状態	○ 平滑表面	× 収縮状態	× 収縮状態
SEM 観察による気泡状態	○	× 収縮が激しく発泡体とならず	× 亀裂状態

40

【0022】

表 1 ~ 3 及び図 1 ~ 9 に示す各実施例及び比較例の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像から明らかなように、本発明に係わる各

50

実施例の親水性天然高分子化合物発泡体は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例の発泡体は、表面及び気泡状態において不満足なものであった。

【0023】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の親水性天然高分子化合物発泡体の製造方法は、水に溶解状態の天然高分子化合物溶液をゲル化した含水ゲル化物を、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で急速に凍結することにより、均一で密な氷結晶を形成させた後、真空乾燥を行い、氷結晶を昇華させることで気泡を形成させることにより、均一で密な気泡構造を有する発泡体ができ、通常の凍結乾燥法により得られた発泡体に比べて外観、感触性に優れた商品性の高いシート状の均一な気泡を有する親水性天然高分子化合物発泡体を得ることができるという効果を奏する。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

【図2】比較例1の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

【図3】比較例2の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

【図4】実施例2の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

20

【図5】比較例3の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

【図6】比較例4の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

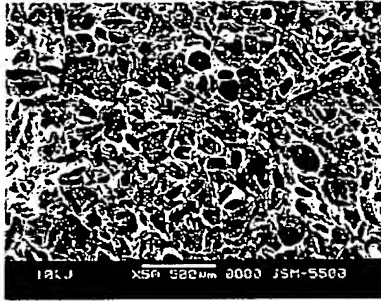
【図7】実施例3の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

【図8】比較例5の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

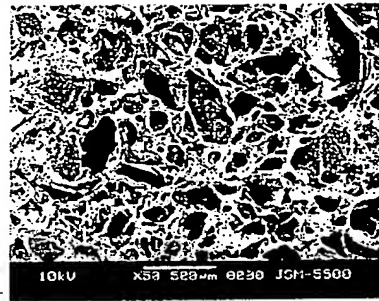
【図9】比較例6の天然高分子化合物発泡体の断面における気泡状態を示す走査型電子顕微鏡による撮影像である。

30

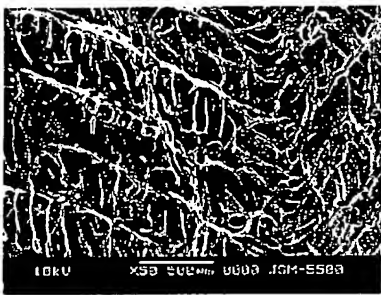
【図 1】



【図 3】



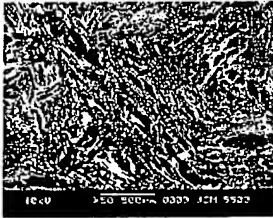
【図 2】



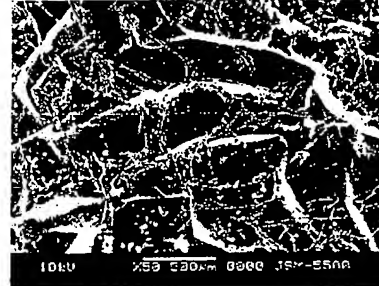
【図 4】



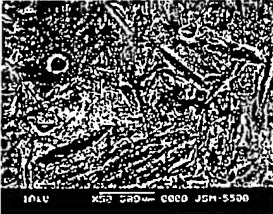
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【図 8】



(8)

JP 2004 2521 A 2004.1.8

【 9 】



Best Available Copy



---

フロントページの続き

(72)発明者 高杉 雅信

広島県広島市西区三篠町2丁目2番8号 西川ゴム工業株式会社内

(72)発明者 梶山 雅文

広島県広島市西区三篠町2丁目2番8号 西川ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA01 AA02 AA03 AA64 AD11 AG02 BB01 BB10 CB06 CB12

CB13 CB16 CC05X CC28Y CC29Y DA45 DA53 DA59

4J002 AB011 AB041 AB051 AD011 CD002 EE016 ER006 FD020 FD146 GB00

Best Available Copy